

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512337

(43) 公表日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J
C 0 3 C 17/00		C 0 3 C 17/00	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
7/12		7/12	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平9-511722
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996)9月13日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)3月16日
 (86) 国際出願番号 PCT/FR96/01421
 (87) 国際公開番号 WO97/10186
 (87) 国際公開日 平成9年(1997)3月20日
 (31) 優先権主張番号 95/10839
 (32) 優先日 1995年9月15日
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 サンゴバン ビトラージュ
 フランス国, エフ-92400 クールブボワ,
 アベニュー ダルザス, 18
 (72) 発明者 ボワール, フィリップ
 フランス国, エフ-75015 パリ, リュ
 ドゥ カンブローネ 77
 (72) 発明者 タラバエ, ザビエール
 フランス国, エフ-75020 パリ, リュ
 ドゥ ベレビル, 184
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティングを備えた基材

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも部分的な結晶質の酸化チタンを含む光触媒特性を有するコーティング(3)が、少なくとも1つの面の少なくとも一部に施された、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材(1)である。また、本発明は、こうした基材の使用、及びその製造方法に関する。

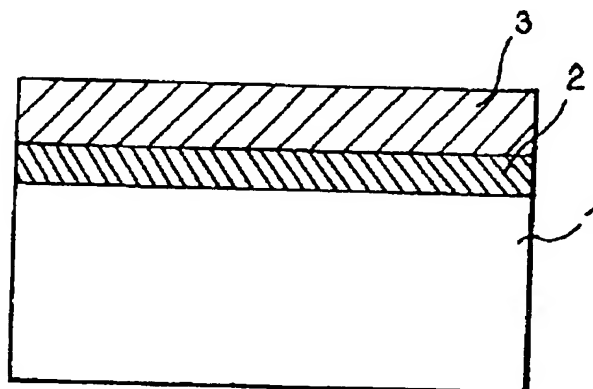


FIG.1

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも部分的な結晶質の酸化チタンを含む光触媒特性を有するコーティング(3)が、少なくとも1つの面の少なくとも一部に施された、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材(1)。

2. 結晶質の酸化チタンが、アテターゼ形、ルチル形、又はアテターゼとルチルの混合形であることを特徴とする請求項1に記載の基材(1)。

3. 酸化チタンが、少なくとも25%、特に、30~80%の結晶化度を有する結晶質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の基材(1)。

4. 結晶質の酸化チタンが、0.5~60nm、好ましくは1~50nm、特に、10~40nmの平均サイズを有する結晶子の形態であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の基材(1)。

5. コーティング(3)が無機物質、特に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化錫、酸化ジルコニウム、又は酸化アルミニウムのアモルファス又は部分結晶質の酸化物又は混合酸化物の形態の無機物質をさらに含むことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の基材(1)。

6. コーティングが、酸化チタンによる光触媒効果を増強できる添加剤を含み、特に、結晶格子のドーピング又はコーティングの表面ドーピングによってコーティングの吸収帯を広げる及び／又は酸化物の電荷キャリアーの数を増やす、及び／又はコーティングの少なくとも一部を触媒で覆うことにより表面触媒反応の収率と反応速度を高める添加剤を含むことを特徴とする請求項1~5のいずれか

1項に記載の基材(1)。

7. 酸化チタンの結晶格子が、特に、ニオブ、タンタル、鉄、ビスマス、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、セリウム、及びモリブデンからなる群の金属元素の少なくとも1種でドーピングされたことを特徴とする請求項6に記載の基材(1)。

8. 酸化チタン又はその全体のコーティング(3)が、触媒、特に、薄層の形態の白金、ロジウム、銀、又はパラジムの貴金属でコーティングされたことを特徴とする請求項6に記載の基材(1)。

9. コーティングが金属元素を含み、特に、吸収帯の拡大を目的とし、錫、カドミウム、タングステン、セリウム、又はジルコニウムから選択された元素を粒子の形態で含むことを特徴とする請求項6に記載の基材(1)。

10. 酸化チタン、又は酸化チタンを含むコーティングの表面ドーピングが、金属酸化物又は金属塩の層でそのコーティングの少なくとも一部を被覆することによって行われ、その金属が、鉄、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデン、ビスマス、又はバナジウムから選択されたことを特徴とする請求項6に記載の基材(1)。

11. コーティング(3)の表面が親水性であり、特に、光照射に曝された後に 5° 未満の水との接触角を有する及び／又は親油性であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の基材(1)。

12. コーティング(3)の厚さが $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、特に、 $5 \sim 100\text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 80\text{ nm}$ 、とりわけ $20 \sim 50\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の基材(1)。

13. コーティング(3)の自乗平均平方根の粗さが $2 \sim 20\text{ nm}$ 、特に、 $5 \sim 20\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1～12のい

ずれか1項に記載の基材(1)。

14. 帯電防止機能、熱的又は光学的機能、又は基材(1)から生じるアルカリ金属の移動に対するバリヤを形成する機能を有する少なくとも1つの薄層(2)が、光触媒特性を有するコーティング(3)の下に配置されたことを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の基材(1)。

15. 帯電防止機能と随意の制御された分極機能及び／又は熱的機能及び／又は光学的機能を有する薄層(2)が、金属、ITO、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{In}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Sn}$ のようなドーピングされた金属酸化物、又は SnO_{2-x} 又は ZnO_{2-x} ($x < 2$) のような酸素が化学量論的に不足した金属酸化物を主成分としたことを特徴とする請求項14に記載の基材(1)。

16. 光学的機能を有する薄層(2)が、コーティングの屈折率と基材の屈折率の中間の屈折率を有する酸化物又は複合酸化物を主成分とし、特に、 Al_2O_3 、

SnO_2 、 In_2O_3 、酸炭化ケイ素、酸窒化ケイ素から選択されたことを特徴とする請求項14に記載の基材(1)。

17. アルカリ金属に対するバリア機能を有する薄層(2)が、ケイ素の酸化物、窒化物、酸炭化物、酸窒化物、又は $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$ 若しくは窒化アルミニウムを主成分とすることを特徴とする請求項14に記載の基材(1)。

18. コーティング(3)が、防反射層の積層の最終層を構成することを特徴とする請求項14に記載の基材(1)。

19. 請求項1～18のいずれか1項に記載の基材(1)を備えた二重ガラス式又はラミネート式の汚れ防止及び／又は曇り防止ガラスの単一又は複数ユニット。

20. 曇り防止及び／又は汚れ防止用の自己洗浄性ガラスの作成

において請求項1～18のいずれか1項に記載の基材(1)を使用することであって、汚れ跡が有機物及び／又は無機物であり、特に、二重ガラス式のビルディング用ガラス、自動車の前方窓、後方窓、側面窓用のガラス、汽車又は航空機用ガラス、水槽用ガラス、ウィンドショッピング用ガラス、グリーンハウス用ガラス、インテリア家具用ガラス、街頭設備用ガラス、又はミラー、テレビスクリーン用ガラス、又は電気制御式の吸収可変性ガラスである基材(1)の使用。

21. 液相の熱分解、特に、チタンキレート及び／又はチタンアルコラートの少なくとも1種の有機金属チタン前駆体を含む溶液の熱分解によって光触媒特性を有するコーティング(3)を堆積させることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の基材(1)の製造方法。

22. 光触媒特性を有するコーティング(3)を、ディッピング又はディップコーティング、セルコーティング、スプレーコーティング、又はラミネートコーティングの堆積方法を用い、チタンアルコラートの少なくとも1種の有機金属チタン前駆体を含む溶液よりゾルゲル技術によって堆積させることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の基材(1)の製造方法。

23. 光触媒特性を有するコーティング(3)を、ハロゲン化物又は有機金属種の少なくとも1種のチタン前駆体を用い、気相熱分解(CVD)によって堆積さ

せることを特徴とする請求項 1 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の基材(1)の製造方法。

2 4 . 光触媒特性を有するコーティング(3)を、少なくとも 2 つの順次の工程で堆積させることを特徴とする請求項 2 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載の基材(1)の製造方法。

2 5 . 光触媒特性を有するコーティング(3)を、堆積の後、アニーリング方式の少なくとも 1 種の熱処理に供することを特徴とする

請求項 2 1 ～ 2 4 のいずれか 1 項に記載の基材(1)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

光触媒コーティングを備えた基材

本発明は、ユーティリティ用ガラス、又は輸送機関やビルディング用のガラスのような各種の用途のガラスを製造するための光触媒特性を有するコーティングを施されたガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分とする特にガラス基材、とりわけ透明なガラス基材に関する。

目的とする用途に応じ、特殊な性質を与えるべく、ガラスの表面上に薄層を堆積させてガラスを機能化する検討が重ねられている。例えば、交互に高い及び低い屈折率を有する層の積層からなるいわゆる防反射層(anti-glare layer)のような光学機能を有する層が存在する。帯電防止機能や、氷結防止タイプの加熱機能に関し、例えば金属又はドーブト金属酸化物を主成分にした導電性の薄層を設けることができる。日除け又は低輻射の熱的機能に関し、例えば、銀タイプの金属又は金属酸化物又は金属窒化物を主成分とする薄層が使用可能である。「撥雨性」作用を得るため、例えばフッ化有機シランなどを主成分にした疎水性を有する層を提供することができる。

ここで、基材の特にガラスについて「汚れ防止(dirt-repellent)」と称されるニーズが依然として存在しており、即ち、外観や表面特性が経時的に変化しないことを目標とするものであり、例えば指の跡、大気中に存在する浮遊性有機物質、凝固性の汚れなど、基材表面に徐々に堆積する汚れを、発生と同時に逐次除去し、洗浄頻度を少なくする及び／又は視覚性を改良するニーズが存在している。

事実として、適切な波長の照射を行うと、有機物の酸化を生じさ

せるラジカル反応を開始することができる、金属酸化物を主成分にした特定の半導体材料が存在することが知られており、これらは、一般に、「光触媒(photocatalytic)」あるいは「光反応性(photoreactive)」材料と称される。

本発明の目的は、基材に対して顕著な「汚れ防止」作用を示し、工業的に製造可能な、基材上の光触媒コーティングを提供することである。

本発明の対象は、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミックを主成分にした基材であり、とりわけ透明なガラスであり、その少なくとも 1 つの表面の少な

くとも一部に、結晶質酸化チタンを少なくとも部分的に含む、光触媒性を有するコーティングが施される。酸化チタンは、基材上にコーティングを形成する際、「その場」で結晶化されることが好ましい。

酸化チタンは、事実として、その表面上に堆積した有機物を、可視光又は紫外線の作用下で分解する半導体の1種である。このため「汚れ防止」作用のガラスを製造するのに酸化チタンを選択することが特に行われているが、この理由は、主としてこの酸化物が、長期間の有効性のための良好な機械的強度と耐薬品性を呈するからである。当然ながら、コーティングが多くの攻撃に直接曝されたときでも、特に、ガラスを建築箇所（ビルディングなど）や製造ライン（自動車など）に装着する際でも、コーティングがその完全性を保持することが重要である。これらの攻撃には、機械的又は空気圧による把持手段によって行われる繰り返しのハンドリングがあり、また、ガラスが適所に装置されると、磨耗（窓ガラスのワイパー、磨耗性の布）や攻撃的な化学物質（ SiO_2 のような大気中の汚染物質、洗浄用薬剤など）に曝されることが挙げられる。

また、少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンが選択されており

、これは、アモルファス酸化チタンよりも光触媒特性がかなり良好であることが実証されているためである。好ましくは、アナターゼ形、ルチル形、又はアナターゼとルチルの混合形の結晶であり、少なくとも25%の結晶化度を有し、特に、約30~80%であり、表面付近に存在する（この特性は主として表面特性である）。（結晶化度とは、コーティング中の TiO_2 の全重量に対する結晶 TiO_2 の重量を意味すると理解すべきである。）

また、特に、アナターゼ形の結晶の場合、基材上で成長する TiO_2 結晶の向きは、酸化チタンの触媒挙動に影響を有し、光触媒を顕著に促進する好適な配向（1, 1, 0）が存在する。

このコーティングは、少なくともその表面に近いこのコーティングに含まれる結晶質酸化チタンが、0.5~100nm、好ましくは1~50nm、より好ましくは10~40nm、さらに好ましくは20~30nmの平均サイズを有する単一結晶としての「結晶子」の形態を有して製造されることが有利である。事実

として、このサイズ範囲においては、酸化チタンは最適な光触媒作用を有するように観察され、これは、このサイズの結晶子が高活性の表面領域を形成するためであろう。

以降でより詳しく述べるように、酸化チタンを主成分とするコーティングはいろいろな方法によって得ることができ、例えば、

1. チタン前駆体の分解

1) 熱分解法の液体熱分解、粉末熱分解、化学蒸着 (CVD) として知られる気相中での熱分解など

2) ソルゲルを用いた技術の浸漬、セルコーティングなど

2. 真空技術

反応性又は非反応性の陰極スパッタリングなどが挙げられる。

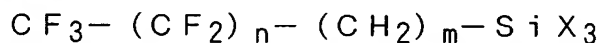
また、コーティングは、結晶質酸化チタンに加え、少なくとも 1 種の別なタイプの無機物質、特に、アモルファス又は部分結晶質の酸化物の形態の例えば酸化ケイ素 (又は酸化物の混合物)、酸化チタン、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムを含むことができる。この無機物質は、それ自身がある程度の光触媒作用を示すことにより、結晶質酸化チタンの光触媒作用に加わることができるが、酸化錫やアモルファス酸化チタンの場合のように、結晶質 TiO_2 に比較してかなり弱い作用のこともある。

このような、少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンに少なくとも 1 種の別な酸化物を混合した「複合」酸化物の層は、光学的な観点から有利なことがあり、特に、 TiO_2 よりも屈折率の低い別な 1 種以上の酸化物を選択した場合がそうであり、コーティングの全体的な屈折率を下げることにより、コーティングに設けられた基材の光の反射を変えることができ、特に、この反射を抑えることができる。これは、例えば特許 EP-0465309 に記載の製造方法による $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる層、あるいは $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ からなる層が選択された場合にあてはまる。ここで、当然ながら、十分な光触媒活性を保持するのに十分な TiO_2 含有率をコーティングが有することが必要である。即ち、コーティング

中の酸化物の全重量に対して、コーティングが少なくとも40重量%、とりわけ少なくとも50重量%の TiO_2 を含むことが好ましいと考えられる。

また、光触媒に対して安定な又は抵抗性のある付着した(grafted)疎油性及び／又は疎水性の層をコーティングに積層することも選択可能であり、例えば、米国特許第5368892号や米国特許第5389427号に記載のフッ化オルガノシランを主成分にしたもの、1994年7月13日出願の特許出願FR-94/08734

(特許番号FR-2722493号、欧州特許EP-0692463号に対応)に記載のペルフルオロアルキルシランの、特には次の式：



(式中nは0～12、mは2～5、Xは加水分解基)のシランを主成分にしたものの層が挙げられる。

本発明によるコーティングの酸化チタンの光触媒作用を増大させるためには、コーティング中に別な粒子、特にはカドミウム、錫、タングステン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムを主成分とする金属粒子や粒子を混和することによって、コーティングの吸収帯を拡大させることが先ず第1に可能である。

また、ニオブ、タンタル、鉄、ビスマス、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、セリウム、又はモリブデンの金属元素を酸化チタンの結晶格子の中に挿入することによるドーピングによって電荷キャリアーの数を増やすこともできる。

また、このドーピングは、酸化チタン又は複合コーティングの表面ドーピングのみによって行うこともでき、表面ドーピングはコーティングの少なくとも一部を金属の酸化物又は塩で覆うことによって行われ、金属は、鉄、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデン、バナジウム、ビスマスから選択される。

最後に、光触媒現象は、金属酸化物を又はそれを含むコーティングの少なくとも一部を、白金、ロジウム、銀又はパラジウムの薄層の形態の貴金属で覆うことにより、収率及び／又は光触媒の反応速度を高めることにより増強させることもできる。

このような触媒、例えば真空技術によって堆積させた触媒は、事実として、酸

化チタンによって生じたラジカルの数及び／又は寿命を改善し、連鎖反応を促進し、有機物の分解をもたらすことができ

る。

極めて驚くべきことであるが、このコーティングは、1つのみの特性ではなくて2つ以上の特性を示し、日光のような可視光及び／又は紫外線の適当な照射に曝されると、直ちに、光触媒の酸化チタンの存在によって、前述のように、有機物の汚れの蓄積を徐々に消失させ、この分解はラジカル酸化プロセスによって生じる。無機物の汚れは、そのものはこのプロセスによっては分解せず、したがって、表面上に残留するが、光触媒によって結合性の有機物が分解するため、もはや表面に付着する原因がなく、それらは容易に除去されることになる。

ここで、恒久的な自己洗浄性コーティングは、好ましくは、顕著な親水性及び／又は親油性の外面を示し、これは次の3つの非常に有益な効果をもたらす。

1. 親水性は、コーティング上に堆積し得る水の完全な濡れを可能にする。水の凝縮現象が生じると、視界を妨げる曇り状の水滴を堆積させず、コーティングの表面上に生成した完全に透明な水の連続的薄膜が存在する。この「曇り防止(anti-condensation)」作用は、光に曝されたとき、5°未満の水との接触角が測定される場合に特に顕著である。

2. 光触媒層で処理していない表面の上を水（特に雨水）が走ると、多数の雨水の滴が表面に付着して残り、蒸発すると、主に無機物に由来する見た目の悪い汚れ跡が残る。実際には、周りの空気に曝された表面は、汚れの層で直ぐに覆われ、水によって濡れるのを制限する。これらの汚れは、その他の汚れ（特に、結晶化の跡などの無機物的痕跡）に加え、ガラスが存在する雰囲気に影響される。光触媒表面の場合、これらの無機物の汚れは、光触媒によっては直接に分解されない。実際には、光触媒活性によってもたらされる

親水性により、殆どが除去される。この親水性は、事実として、雨の滴の完全な広がりを生じさせる。したがって、蒸発の跡はもはや存在しない。また、その他の無機物の汚れが表面上に存在すると、水膜によって洗浄されあるいは結晶の場

合は再溶解され、このため殆どが除去される。特に雨によって誘引される「無機物汚れ防止」作用が得られる。

3. 親水性と相まって、コーティングは、親油性を呈することができ、これにより、水と同様に、極めて局所的な「染み」よりも見えにくい連続的膜の形態で、コーティング上に堆積した有機物の汚れを「濡れ」させることができる。。「有機物の汚れ防止」効果は、2つの仕方の作用によって得られ、即ち、コーティング上に堆積すると、直ぐにそれが目に見え難くなり、さらに、光触媒によって開始されるラジカル分解によって徐々に消失する。

コーティングは、どちらかと言えば滑らかな表面を有するものが選択されることができる。実際には、次の理由により、ある程度の粗さが有益なことがある。

1. より高活性な光触媒表面積を形成することができ、したがって、より高い光触媒活性を誘起することができる。

2. 濡れに直接的効果を有する。粗さは実際に濡れ性を高める。滑らかな親水性表面は、粗くされるとより一層親水性になることができる。この場合、「粗さ」とは、表面の粗さと、層の厚さの少なくとも一部における層の多孔性によって生じる粗さの双方を意味するものと理解すべきである。

上記の効果はいずれも、コーティングが多孔質で且つ粗ければより顕著であり、粗い光反応性表面は、際立った親水性効果をもたらす。しかしながら、あまりに過度であると、粗さは、汚れの被覆又は蓄積及び／又は光学的に許容できないレベルの不明瞭な外観をも

たらすことにより、不利益になることがある。

即ち、 TiO_2 を主成分にしたコーティングは、約2～20nmの粗さ、好ましくは5～15nmの粗さを有するような堆積方法が有利であることが実証されており、この粗さは、原子間力顕微鏡を用い、1平方 μm の表面積について自乗平均平方根(RMS)の値を求めることにより評価される。このような粗さにおいて、コーティングは、水との接触角に反映される親水性を呈し、この接触角は 1° 未満であることもできる。また、コーティングの厚み全体の気孔率を高めることが有益なことも見出されている。即ち、コーティングが TiO_2 のみからな

る場合、65～99%、とりわけ70～90%のオーダーの気孔率を呈することが好ましく、この気孔率は、この場合、約3.8である TiO_2 の理論密度に対する百分率として間接的に定義される。このような気孔率を高める1つの手段は、例えば、有機金属タイプの材料の堆積を含むゾルゲルタイプの技術によるコーティングの堆積であり、ポリエチレングリコール(PEG)タイプの有機ポリマーが、有機金属前駆体の溶液中に添加され、加熱によって層を硬化させた後、PEGを焼失させ、層の厚み全体で気孔率を高くさせる。

本発明によるコーティングの厚さは様々であることができ、好ましくは5nm～1 μ m、とりわけ5～100nm、中でも10～80nm、特には20～50nmである。実際には、厚みの選択は、種々のパラメーターによって決まり、基材ガラスの目的とする用途、コーティング中の TiO_2 結晶子のサイズ、基材中のアルカリ金属の高い割合の存在などによって決まる。

本発明において、基材とコーティングの間に、コーティングの機能と異なる又は補助する機能を有する1以上の別な薄層を配置することもできる。具体的には、帯電防止機能、熱的又は光学的機能、

アナターゼ又はルチル形の TiO_2 の結晶成長を促進する機能、又は基材から発生する特定の元素の移動に対するバリヤを形成する層としての機能であり、後者に関しては、特に、アルカリ金属に対するバリヤ、中でも基材がガラスからなる場合にナトリウムイオンに対するバリヤとしての機能が挙げられる。

また、高い屈折率と低い屈折率の交互の薄層からなる「防反射(anti-glare)」層の積層を設けることもでき、本発明によると、このコーティングは積層の最終層を構成する。この場合、このコーティングは割合に低い屈折率を有することが好ましく、例えば、チタンとケイ素の複合酸化物が挙げられる。

帯電防止及び／又は熱的機能(例えば、電力用リード線を設けることによる加熱、低輻射率、日除けなど)を有する層は、金属タイプの伝導性材料を主成分にして選択することができ、例えば、銀、金属をドーピングした酸化物のタイプの例えば錫をドーピングした酸化インジウムのITO、フッ素種のハロゲンをドーピングした酸化錫の $SnO_2:F$ 、アンチモンを含む $SnO_2:Sb$ 、インジウム

をドーピングした酸化亜鉛の $\text{ZnO}:\text{In}$ 、フッ素を含む $\text{Zn}:\text{F}$ 、アルミニウムを含む $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、錫を含む $\text{ZnO}:\text{Sn}$ が挙げられる。また、化学量論的に酸素が不足した特定の金属酸化物の SnO_{2-x} や ZnO_{2-x} ($x < 2$) が挙げられる。

帯電防止機能を有する層は、 $20 \sim 1000 \Omega$ の表面抵抗値を有することが好ましい。これを分極させるため、電力リード線を設けることができる（例えば、 $5 \sim 100 \text{ V}$ の印加電圧）。このコントロールされた分極は、コーティング上に堆積し得る mm のオーダーのサイズのダストの堆積を抑制することができ、特に、静電気の作用のみによって付着したドライダストを、層の分極を突然に逆転させることにより、このダストを排除する。

光学的機能を有する薄層は、光の反射を低下させる及び／又は基材の反射色をより無色にさせるために選択することができる。この場合、コーティングの屈折率と基材の屈折率の中間の屈折率と適切な光学的厚さを有することが好ましく、また、酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化錫 SnO_2 、酸化インジウム In_2O_3 の酸化物又は複合酸化物、又は炭酸化ケイ素若しくは酸窒化ケイ素からなることができる。反射色の最大の抑制を得るため、この薄層は、それを囲む2つの材料、即ち、基材と本発明のコーティングの屈折率の積の平方根に近いことが好ましい。同様に、 $\lambda/4$ に近い光学的厚さ（即ち、幾何学的厚さと屈折率の積）を選択することが有利であり、ここで λ はほぼ可視光の平均波長であり、約 $500 \sim 550 \text{ nm}$ である。

アルカリ金属に対してバリア機能を有する薄層は、特にケイ素の酸化物、窒化物、酸窒化物、炭窒化物、又はフッ素含有酸化アルミニウム $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$ 若しくは窒化アルミニウムを主成分にして選択することができる。実際には、基材がガラスからなる場合に有用であることが証明されており、これは、本発明によるコーティングの中にナトリウムイオンが移動することがその光触媒特性に悪影響するためである。

基材又は下層(sublayer)の性質は、特にCVD堆積の場合、堆積される層の結晶化を促進するといった付加的長所を有する。

即ち、CVDによる TiO_2 の堆積の際、結晶質の $SnO_2:F$ の下層は、特に $400\sim500^\circ C$ のオーダーの堆積温度の場合、殆どルチル形の成長を促進し、これに対して、ソーダ石灰ガラスや酸炭化ケイ素の下層の表面は、特に $400\sim600^\circ C$ のオーダーの堆積温度において、アナターゼの成長を誘発する。

これらの随意の薄層はいずれも、真空陰極スパッタリング技術、

又は固相、液相若しくは気相熱分解のようなその他の技術による公知の仕方で堆積させることができる。上記の各層は複数の機能を兼備することもできるが、それぞれが機能を付加することもできる。

本発明のもう1つの目的は「汚れ防止」（有機物及び／又は無機物の汚れ）及び／又は「曇り防止(anti-condensation)」ガラスであり、ここで、上記のコーティング基材を取り入れた、一体式、又は二重ガラス若しくはラミネート式の複数ユニットであることができる。

このように、本発明は、ガラス、セラミック、又はガラス質セラミック生産品の製造、特に「自己洗浄性」ガラスの製造を目的とする。この後者は、二重ガラスのようなビルディング用ガラスに有益である（次いで「内側」及び／又は「外側」にコーティングを配置することができ、即ち、面1及び／又は面4の上である。）。これは、非常に洗浄し難いガラス及び／又は屋根ガラスや空港用ガラスなどの極めて頻繁に洗浄することが必要なガラスに特に有益なことが分っている。また、視界性の保持が本質的な安全基準である輸送機関の窓にも関係する。このコーティングは、車の前面窓、側面窓、後面窓に施すことができ、特に座席に面する側の窓面上である。このコーティングは、曇りの発生を防ぐことができ、また、汚い指の跡、ニコチンその他の有機物の汚れを除去することができ、有機物には車内のプラスチック内装の特にダッシュボードから放出される揮発性可避剤がある（場合により「フォギング」として知られる放出物）。航空機や汽車のようなその他の輸送機関も、本発明のコーティングを備えた窓を使用することが有益な用途を見出すことができる。

この他の多数の用途も可能性があり、とりわけ水槽(aquarium)のガラス、店頭
の窓、グリーンハウス、ベランダ、インテリア家具、

街頭設備、さらにはミラー、テレビスクリーン、スペクタクル分野、あるいは、装美材料の表面材料、クラッド材料、外装材料のタイルなどが挙げられる。

このように、本発明は、これらの公知の製品に耐紫外線性、汚れ防止性、滅菌性、防反射性、帯電防止性、抗菌性などを付与することにより、それらを機能化させることができる。

本発明によるコーティングのもう 1 つの重要な用途は、エレクトロクロミックガラス、液晶ガラス（所望によりジクロロ染料を含む）、懸濁粒子の系を含むガラス、ビオロゲンガラスなど、電気制御可能な吸収可変性ガラスと組み合わせる用途である。これらのガラスは、一般に、複数の透明な基材を備え、それらの間に「活性」エレメントが配置され、これらの基材の少なくとも 1 つの外側表面上にコーティングを有益に配置することができる。

特にエレクトロクロミックガラスの場合、このガラスが着色状態のとき、その吸収が表面のある程度の加熱をもたらし、本発明のコーティングの上に堆積した炭素質物質の光触媒分解を促進することができる。エレクトロクロミックガラスの構造のさらなる詳細は、エレクトロクロミックのラミネート式二重ガラスを記載した欧州特許出願 E P - A - 0 5 7 5 2 0 7 を参照することができ、本発明のコーティングを面 1 の上に配置することができる。

本発明のもう 1 つの目的は、本発明のコーティングを形成するための種々のプロセスである。熱分解方式の堆積技術を用いることができ、これは、ガラス基材が使用される場合、フロートガラスのストリップの上にコーティングを直接に連続的に堆積させることができるため有利である。

熱分解は、有機金属タイプの 1 種以上の前駆体の 1 種以上の粉末より、固相で行うことができる。

また、熱分解は、チタンキレート及び／又はチタンアルコラートの有機金属チタン前駆体を含む溶液より、液相で行うこともできる。このような前駆体は、少なくとも 1 種の別な有機金属前駆体を混合される。チタン前駆体の性質や堆積条件のさらなる詳細は、特許 F R - 2 3 1 0 9 7 7、E P - 0 4 6 5 3 0 9 を参照することができる。

また、熱分解は、CVD（化学蒸着）として知られる技術によって、 $TiCl_4$ のようなハライド種又はチタントライソプロポキシド種 $Ti(OiPr)_4$ のチタンアルコラートのような少なくとも1種のチタン前駆体より、気相で行うこともできる。また、層の結晶化は、前述のように下層の種類によってコントロールすることもできる。

さらに、その他の技術、特に「ゾルゲル」と組み合わせた技術によってコーティングを堆積させることもできる。「ディッピング」（「ディップコーティング」としても知られる）や「セルコーティング」として知られるセルを用いた堆積のような種々の堆積法も可能である。また、スプレーコーティングやラミネート式(laminar)コーティングによる方法も可能であり、後者の技術は、国際特許出願WO-94/01598に詳しく記載されている。これらの堆積方法はいずれも、一般に、特にアルコラート種のチタンの少なくとも1種の有機金属前駆体を含む溶液を使用し、その溶液で基材の1つの面又は両面をコーティングした後、熱分解する。

また、いずれの堆積技術においても、1回のみの工程ではなく少なくとも2回の順次の工程でコーティングすることが有利なことがあり、このことは、割合に厚いコーティングが採用された場合、コーティングの厚さの全体で酸化チタンの結晶化を促進するように観察される。

同様に、光触媒特性を有するコーティングを、堆積の後、アニーリングの熱処理に供することが有益である。熱処理は、基材がコーティングされた後、1種以上の有機金属前駆体を酸化物に熱分解するのに、また、耐磨耗性を改良するのに、ゾルゲル又はラミネート式コーティングの技術にとって基本的であり、但し、前駆体が基材に接触すると直ぐに熱分解する熱分解技術の場合にはあてはまらない。ここで、前者の場合及び後者の場合において、 TiO_2 が生成した後の堆積後の熱処理は、その結晶化度を改良する。また、選択の熱処理温度は、酸化物の結晶化度、アナターゼ及び／又はルチルの結晶性の適切なコントロールを可能にすることがある。

ここで、ソーダ灰ガラスからなる基材の場合、複数の長期間にわたるアニーリ

ングは、基材から光触媒層へ過度にアルカリ金属を移動させるため、光触媒活性の低下をもたらすことがある。基材（標準ガラスからなる場合）とコーティングの間にバリア層を使用すること、適切な組成のガラスからなる基材を選択すること、あるいはアルカリ金属が除去された表面を有するソーダ灰ガラスを使用することは、この危険性を解消することができる。

本発明のこの他の有益な詳細と特長は、添付の図面を参照しながら以下の限定されない例によって明らかになるであろう。

図1は、本発明によるコーティングを備えたガラス基材の横断面である。

図2は、いわゆる「ディップコーティング」によるゾルゲル堆積法の図である。

。

図3は、いわゆる「セルコーティング」堆積法の図である。

図4は、いわゆる「スプレーコーティング」堆積法の図である。

図5は、ラミネート式コーティングによる堆積技術の図である。

図1に概略的に示したように、下記の例はいずれも、透明基材1

の上の基本的に酸化チタンを主成分にしたいわゆる「汚れ防止」コーティング3の堆積に関係する。

基材1は、厚さ4mm×長さ50cm×幅50cmの透明なソーダ灰シリカガラスからなる。本発明はこの特定の種類のガラスに限定されないことは言うまでもない。また、このガラスは平らではなく曲っていてもよい。

コーティング3と基材1の間に随意の薄層2が存在し、これは、アルカリ金属の拡散に対するバリアを構成するため及び／又は光の反射を低下させることを目的とした酸炭化ケイ素（SiOC）を主成分にした層であるか、あるいは、帯電防止及び／又は低輻射層を目的とした層（それ程顕著に低い輻射効果を有しなくてもよい）及び／又は特に反射色を低下させる層を構成することを目的としたフッ素でドーピングされた酸化錫 $\text{SnO}_2:\text{F}$ を主成分にした層である。

例1～3

例1～3は、液相熱分解法を用いて堆積させたコーティング3に関する。この操作は、フロートバス式チャンバーの出口のフロートガラスの横と上に配置した

適切な分配ノズルを用い、連続的に行うことができる。この例においては、既に所定の寸法に切断した基材に相対して配置した可動性ノズルを用いて操作を非連続的に行い、この基材は、適切な溶液を噴霧するノズルを一定速度で通過させる前に、予め400～650℃の温度までオーブンで加熱する。

例1

この例において、随意の層は存在しない。コーティング3は、2種類の溶媒の酢酸エチルとイソプロパノールの混合溶媒中に溶解させた、2種類の有機金属チタン前駆体のチタンジイソプロポキシド

ジアセチルアセトネートとチタンテトラオクチレングリコレートを含む溶液を用いて堆積させた。

全ての前駆体を同じ種類の別な前駆体に代えることも可能であることを認識すべきであり、具体的には、別なチタンキレートのチタンアセチルアセトネート、チタン（メチルアセトアセテート）、チタン（エチルアセトアセテート）、あるいはチタントリエタノールアミネート若しくはチタンジエタノールアミネートのタイプが挙げられる。

基材1がオーブンの中で所望の温度、即ち、約500℃に達すると、直ぐに基材を、圧縮空気を用いて前記の混合物を室温でスプレーするノズルの下を通過させた。

約90nmの厚さを有するTiO₂層が得られたが、ノズルに対する基材1の通過速度及び／又は基材の前記温度を変えることにより、厚さをコントロールすることができる。

この層は優れた機械的挙動を示す。その耐磨耗テストは、無垢のガラスの表面について得られるものと同等である。

これを曲げ加工し、ディップコーティングを施すことができる。これはブルームを呈さず、即ち、コーティングされた基材の散乱光透過率は0.6%未満であった（560nmのD₆₅光源によって測定）。

例2

例1を踏襲したが、但し、基材1とコーティング3の間に厚さ73nmのSn

O₂:F 層 2 を挿入した。この層は、ジブチル錫ジフロリド DBTF 粉末の熱分解によって得られた。また、特許出願 E P - A - 0 6 4 8 1 9 6 に記載のように、液相又は気相における熱分解による公知の方法によっても得ることができる。気相において、モノブチル錫トリクロリドとフッ化物前駆体（所望により、H₂

O タイプの「マイルド」な酸化剤と組み合わせる）の混合物を使用することもできる。得られる層の屈折率は約 1.9 であった。その表面抵抗は約 50 Ω であった。

先の例 1 において、二重ガラスとして装着したコーティングされた基材 1 は、コーティングが面 1 の上にあり（もう 1 つの基材 1' は、コーティングされていないが、12 mm の空気層によって基材 1 と同じ性質と寸法を有する）、26% の反射における色飽和値と 6.8% の透過における色飽和値を呈した。

この例 2 において、反射における色飽和（金色の）はわずか 3.6% であり、透過の 1.1% であった。

即ち、SnO₂:F の下層は、その導電性によって基材に帯電防止性を与えることができ、またその色調を透過と反射の双方において顕著により中間色にすることにより、基材の色調に好適な作用を与え、この色は、割合に高い屈折率を呈す酸化チタンコーティングの存在によって生じる。mm のオーダーの割合に大きいサイズのダストの堆積を防ぐため、適切な給電を施してそれを分極させることができる。

また、この下層は、光触媒 TiO₂ 層の中にアルカリ金属が拡散するのを抑える。こうして光触媒活性が改良される。

例 3

例 2 を踏襲したが、但し、この例では、約 1.75 の屈折率と約 50 nm の厚さを有する酸炭化ケイ素を主成分とする層 2 を基材 1 とコーティング 3 の間に挿入し、この層は、特許出願 E P - A - 0 5 1 8 7 5 5 に記載のように、窒素で希釈した SiH₄ とエチレンの混合物より CVD によって得られる。この層は、基材 1 から生じるアルカリ金属 (Na⁺, K⁺) やアルカリ土類金属 (Ca⁺⁺) がコーティング 3 の方に拡散する性向を防ぐのに特に有効であり、こ

のため、光触媒活性が顕著に改良される。また、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ と同様に、基材（1.52）とコーティング3（約2.30～2.35）の中間の屈折率を有するため、反射と透過の双方において基材の着色強さを低下させることができ、この基材の光反射値 R_L を全体として低下させることができる。

以下の例4～7はCVDによる堆積に関するものである。

例4～7

例4

この例は、前述の特許出願E P-A-0 518 755に記載されているような、標準的ノズルを用いて基材1の上にCVDにより直接コーティング3を堆積させることに関する。前駆体として、有機金属化合物又は金属ハロゲン化物のいずれでも使用される。この例では、有機金属化合物としてチタンテトライソプロピレートを選んだが、この化合物は、高い揮発性と300～650℃の広い使用可能温度のため有利である。この例において、約425℃で堆積を行い、 TiO_2 の厚さは15nmであった。

また、テトラエトキシチタン $\text{Ti}(\text{O}-\text{Et})_4$ も適切であり、ハロゲン化物としては TiCl_4 が挙げられる。

例5

例4と同様にして行い、但し、この例では、15nmの TiO_2 層をガラス上に直接堆積させず、例3と同様にして堆積させた50nmの SiOC 下層の上に堆積させた。

例6

例4と同様にして行い、但し、この例では、 TiO_2 層の厚さは65nmであった。

例7

例5と同様にして行い、但し、この例では TiO_2 層の厚さは6

0nmであった。

これらの例4～7より、このようにしてコーティングした基材は、磨耗テストについて良好な機械的挙動を呈した。特に、 TiO_2 層の剥離は全く観察されな

かった。

例 8

この例では、「ディッピング」（「ディップコーティング」としても知られる）による堆積法を用いるゾルゲルを組合せた技術を使用した。この原理は図 2 に示されており、コーティング 3 の適切な 1 種以上の前駆体を含む液体溶液 4 の中に基材 1 を浸し、モーター装置 5 を用いてコントロールされた速度で基材 1 を引き上げた。引上速度の選定は、基材の 2 つの側の表面に残る溶液の厚さを調節することができ、したがって、溶媒を蒸発させて次いで前駆体を酸化物に分解させる熱処理の後のコーティングの厚さを調節することができる。

コーティング 3 を堆積させるため、1 リットルのエタノールあたり 0.2 モルのテトラブトキシドを含むエタノール溶液中の、1 : 1 のモル比でチタンテトラブトキシド $Ti(OBu)_4$ と安定化用ジエタノールアミン DEA を含む溶液 4、又は例 1 に記載の前駆体と溶媒の混合物を使用した（チタン（ジエタノールアミネート）ジブトキシドのような別な前駆体も使用可能である）。

基材 1 は SiO_2 下層を備えることができる。それぞれの溶液 4 から引き上げた後、基材 1 を $100^\circ C$ で 1 時間加熱し、次いで温度を徐々に高めて $550^\circ C$ で約 3 時間加熱した。

コーティング 3 が各面上に得られ、このコーティングは、両方の場合とも、アナターゼ形の高い結晶性の TiO_2 であった。

例 9

この例は、「セルコーティング」として知られる技術を使用し、

その原理を図 3 に示した。これは、2 つの実質的に平行な面の 6 と 7、及び 2 つのシール 8 と 9 によって画定された狭いキャビティを形成することを含み、これらの面 6 と 7 の少なくとも 1 つは処理される基材 1 の面からなる。次いでキャビティが、コーティングの 1 種以上の前駆体の溶液 4 で満たされ、次いで濡れたメニスカスを形成するように、コントロールされた仕方で溶液 4 が抜き出され、例えばぜん動式ポンプ 10 を用い、この溶液が抜き出されたときに、基材 1 の面上に溶液の膜を残存させる。

次いでキャビティ 5 は、少なくとも乾燥に必要な時間まで保持される。膜は熱処理によって硬化させる。「ディップコーティング」と比較したこの技術の長所は、特には基材 1 の 2 つの面の 1 つのみを処理できることであり、マスキング系が採用されなければ系統的な必要がないことである。

基材 1 は、酸炭化ケイ素 SiO_2 を主成分にした薄層 2 を備えた。

例 6 は、それぞれ例 8 に記載の溶液 4 を使用した。次いで TiO_2 コーティング 3 を得るため、同じ熱処理が行われた。

コーティング 3 は、良好な機械的耐久性を示した。

SEM（走査型電子顕微鏡写真）において、電界効果が、約 30 nm の直径を有する単結晶の粒の形態を示した。このコーティングの粗さは、粗くないコーティングに比較して高い濡れ性を生じさせる。

また、これらの同じ溶液 4 を、図 4 に示したような「スプレーコーティング」によってコーティングを堆積させるために使用することができ、溶液 4 は、静的な基材 1 に対して霧状にスプレーされ、あるいは、図 5 に示したような層状コーティングによって行うこともできる。後者の場合において、ステンレス鋼とテフロン（商標）

からなる支持体 11 に真空サクションで支持された基材 1 が、溶液を入れたタンク 12 の上を通過し、溶液が溝付シリンダー 14 を部分的に満たし、統合されたタンク 12 とシリンダー 14 が基材 1 の全長にわたって移動し、マスク 13 は、溶液 4 から溶媒が温度に蒸発するのを防ぐ。この技術についての詳細は、前述の国際特許出願 WO - 94 / 01598 を参照することができる。

堆積したコーティングで特徴づけ、「曇り防止性(anti-condensation)」と「汚れ防止性(dirt-repellent)」を評価するため、上記の例で得られた基材についてテストを行った。

ーテスト 1ー

これは曇りについてのテストである。これは、濡れの後、光触媒とコーティングの構造（ヒドロキシル基、気孔率、粗さのレベル）の変化を観察することからなる。表面が光触媒性であると、コーティング上に付着した含炭素微細汚れ物質

は継時的に分解され、表面は親水性であり、このため曇り防止性である。また、先にコーティングした基材を突然に再加熱し、冷間に置き又は単に基材に息を吹きつけ、曇りが現われるかどうかを観察し、現われるのであればその時間を測定し、その曇りが消えるまでに要する時間を測定する。

ーテスト 2ー

これは、無垢のガラス表面に比較したコーティング 3 の表面の親水性と親油性の評価に関するものであり、自然光、暗間の下で外界雰囲気基材を 1 週間放置し、次いで紫外線に 20 分間曝した後、その表面での水滴と DOP（ジオフチルフタレート）の滴を測定することによる。

ーテスト 3ー

これは、評価すべき基材の上に、オルガノシランの層を堆積し、紫外線（UVA）で照射し、光触媒によって分解させることからな

る。オルガノシランは濡れ性を改良するため、照射の際の基材と水との接触角は、付着層の分解の状態を示す。この層の消失速度は、基材の光触媒活性に関係する。

付着のオルガノシランはトリフロロシランのオクタデシルトリクロロシラン（OTS）である。付着は浸漬によって行う。

テスト装置は、低圧紫外線ランプを備えた 1～6 で回転するターンテーブルを含んでなる。評価すべき試験片をターンテーブルに置き、評価する面を紫外線照射の側に向ける。それらの位置と点灯するランプの数により、各試験片は、 $0.5 \text{ W/cm}^2 \sim 50 \text{ W/m}^2$ の紫外線照射を受ける。例 1, 2, 3, 8, 9 について、照射パワーは 1.8 W/m^2 とし、例 4～7 については 0.6 W/m^2 とした。

接触角のそれぞれの測定の時間は、曇り下の試験片の光触媒活性に応じ、20 分間～3 時間の中で変化させた。測定はゴニオメーターを用いて行った。

照射の前、ガラスは、約 100° の接触角を示した。照射の後にこの角度が 20° 未満になれば、層が破壊したと考えられる。

テストした各試験片は、 nm/h として求められる層の平均消失速度によって

特徴づけられ、即ち、これは堆積させたオルガノシラン層の厚さを、 20° 未満の最終的定常値に到達させ得る照射時間（オルガノシランを消失させる時間）で割算した値である。

上記の例は全てテスト1を合格し、即ち、コーティングを施した基材に息を吹きつけても完全に透明なままであるが、これに対し、コーティングしていない基材の上には非常に目に映る曇った層が付着した。

各例のサンプルをテスト2に供し、コーティングした基材は、紫外線照射の後、 5° 以下の水及びジオクチルフタレートとの接触角

を示した。これに対し、無垢のガラスは、同じ条件下で 40° の水との接触角、 20° のジオクチルフタレートとの接触角を示した。

上記の例においてコーティングした基材のテスト3の結果を下記の表にまとめた。

基 材	テスト3－濡れ性 1.8 W/m^2 の紫外線 (nm/h)
例1（無垢のガラス上の TiO_2 ）	0.03
例2（ SnO_2 ：F上の TiO_2 ）	0.1
例3（ SiOC 上の TiO_2 ）	0.2
例8（ 50 nmSiOC 上の TiO_2 ）	5
例9（ 50 nmSiOC 上の TiO_2 ）	5
無垢のガラス	0

基 材（CVD）	テスト3－濡れ性 0.6 W/m^2 の紫外線 (nm/h)
例4（無垢のガラス上の TiO_2 ）	$< 0.05 \text{ nm/h}$
例5（ SiOC 上の TiO_2 ）	4
例6（無垢のガラス上の TiO_2 ）	9
例7（ SiOC 上の TiO_2 ）	19.5

上記の表に関し、とりわけSiOCの下層が存在すると、ガラスから移動し得るアルカリ金属やアルカリ土類金属に対するバリヤ効果により、TiO₂を含むコーティングの光触媒活性を高めることが分る（例4と5、又は例6と7の比較）。

また、TiO₂を含むコーティングの厚さがある役割をすることが分り（例1と3の比較）、即ち、単結晶又は「結晶子」の平均サイズよりも大きい厚さを有するTiO₂コーティングで、より良好

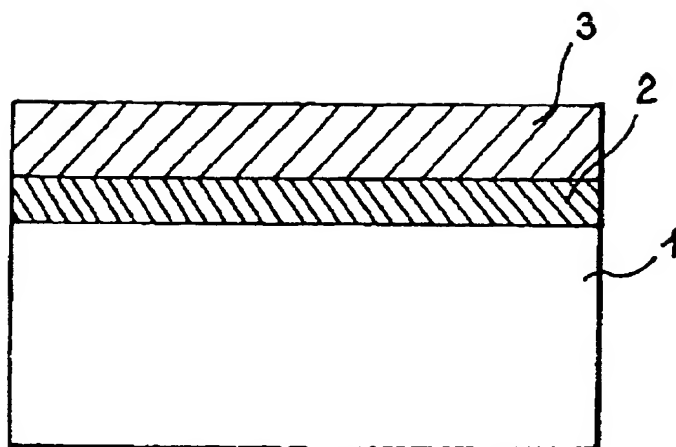
な光触媒効果が得られることが分かる。

事実として、CVDによって得られるTiO₂コーティングは、20～30nmのオーダーの結晶サイズの、極めて発達した結晶化を示す。例6（65nmのTiO₂）の光触媒活性は、例4（15nmのTiO₂のみ）のそれよりも顕著に高いことが分る。したがって、含まれる結晶子の平均直径の少なくとも2倍のTiO₂コーティングを施すことが有利である。あるいは、例5の場合のように、薄い厚さのTiO₂コーティングに留めるが、適切な性質と適切な厚さの下層を選択し、結晶子の第1層から出来るだけTiO₂を結晶成長させることもできる。

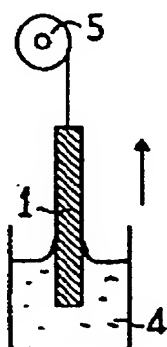
TiO₂の結晶化は、CVD以外の方法によって堆積させたコーティングについては若干劣ることが観察された。しかしながら、前述のように、若干劣る結晶化などの全ての因子は最適化の対象であり、割合に低い触媒活性は、割合に安価で複雑さの少ない堆積プロセスの使用できるといった利点との調和でもある。また、必要により適切な下層がTiO₂のドーピングを使用し、触媒活性の性能を高めることもできる。

また、例2と3の比較より、下層の性質は結晶形態と、事実として、コーティングの光触媒活性に影響を及ぼすことが確認されている。

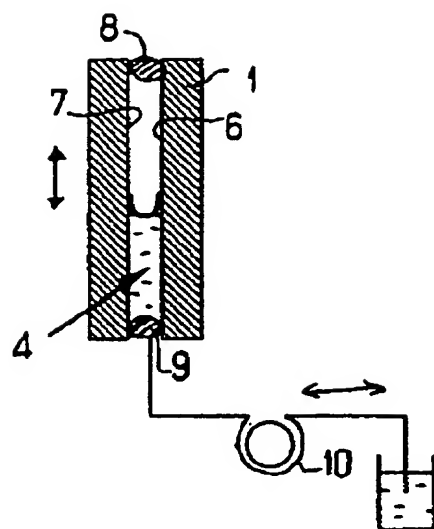
【図 1】

FIG. 1

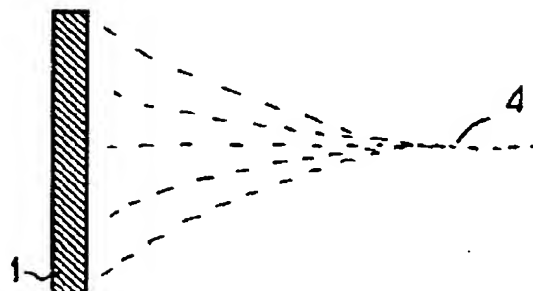
【図 2】

FIG. 2

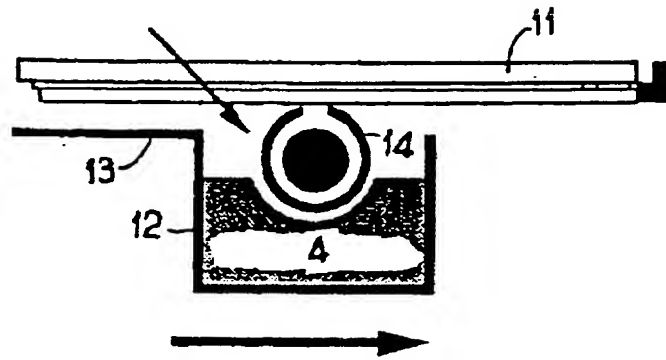
【図 3】

FIG. 3

【図 4】

FIG. 4

【図 5】

FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No PCT/FR 96/01421		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C03C17/00 C03C8/20 C03C17/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
X	DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 May 1988 see abstract	1-6,8, 11-25
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, January 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" see the whole document	1-6,8, 11-25
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 December 1996		Date of mailing of the international search report 14.01.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.
PCT/FR 96/01421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 June 1993 see claims 1-10 ---	14-18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 see abstract & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 July 1991 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 96/01421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-544577	02-06-93	FR-A- 2584095	28-05-93
		BR-A- 9204545	01-06-93
		CA-A- 2083671	27-05-93
		JP-A- 5229852	07-09-93
		US-A- 5342676	30-08-94

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S
Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD
, RU, TJ, TM), AL, AU, BB, BG, BR
, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP,
KE, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, M
G, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO
, SD, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UG,
US, VN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)